Aus dem chemischen Institut der Universität Breslau.

Über Siliconsäuren und einige ihrer Derivate.

Inaugural-Dissertation,

welche

nebst den beigefügten Thesen

mit Genehmigung der hohen

philosophischen Fakultät der Kgl. Universität Breslau

zur

Erlangung der philosophischen Doktorwürde

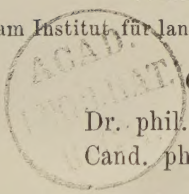
Freitag, den 26. Februar 1909, mittags 12 Uhr

im Musiksaal der Universität

öffentlich verteidigen wird

Wilhelm Melzer,

Assistent am Institut für landwirtschaftliche Pflanzenproduktionslehre.



Opponenten:

Dr. phil. **Alfred Grosse,**

Cand. phil. **Hans Remmler.**

Breslau

Buchdruckerei H. Fleischmann

1908

Gedruckt mit Genehmigung der philosophischen Fakultät der Kgl. Universität Breslau.

Referent: Herr Geheimrat Prof. Dr. **Ladenburg**.

Dem Andenken

meines Vaters.

Vorliegende Arbeit wurde im Wintersemester 1907/08 und im Sommersemester 1908 im chemischen Institut der Universität Breslau ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer,

Herrn Geheimen Regierungsrat

Prof. Dr. A. Ladenburg

für die Anregung zu dieser Arbeit und für das mir stets bewiesene rege Interesse und Wohlwollen meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Ferner gestatte ich mir den Herren

Prof. Dr. C. Hintze

und

Prof. Dr. F. Pax

für ihre gütige Anteilnahme am Fortgang meiner Studien und die wohlwollende Förderung derselben meinen herzlichen Dank zu sagen.

Ebenso versichere ich den Herren

Prof. Dr. W. Herz,

Privatdozent Dr. K. Löffler

und

Dr. Baumann,

dass ihr jederzeit betätigtes Interesse und ihre Liebenswürdigkeit mir stets in dankbarer Erinnerung bleiben werden.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548214_0057

Der Kohlenstoff zeigt vor allen anderen Elementen am ausgeprägtesten die Fähigkeit, positive und negative Valenzen gleichzeitig zu betätigen und dementsprechend gleichzeitig z. B. Wasserstoff und Halogen zu binden. Wie unter anderem auch Abegg[1]) ausführt, lässt sich gerade aus dieser Eigenschaft die überaus grosse Mannigfaltigkeit der Kohlenstoffverbindungen erklären.

Die gleiche Wertigkeit wie der Kohlenstoff besitzt das Silicium, das auch zu derselben Gruppe des periodischen Systems gehört und das unter allen Elementen weitaus die grösste Aehnlichkeit mit dem Kohlenstoff besitzt. Jedoch zeigt das Silicium die erwähnte Fähigkeit der gleichzeitigen Betätigung positiver und negativer Valenzen in weit geringerem Masse; von Verbindungen, welche hier in Frage kämen, wären nur das Siliciumchloroform $SiHCl_3$, die entsprechenden Brom-, Jod- und Fluorverbindungen, sowie die Silicoameisensäure zu nennen. Kohlenstoffatome können sich anscheinend unbegrenzt aneinander reihen, während das Silicium längere Ketten nur durch Vermittlung von Sauerstoff zu bilden vermag. Andererseits bedingt nun die Vierwertigkeit des Siliciums eine gewisse Aehnlichkeit seiner Verbindungen mit denen des Kohlenstoffs, und so treffen wir eine ganze Reihe solcher Körper, die den Kohlenstoffverbindungen analog gebaut sind, nur dass in ihnen das Silicium ganz oder teilweise die Stelle des Kohlenstoffs einnimmt.

---

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie 1904, 39, S. 330.

Diese Verbindungen zerfallen in zwei Gruppen. Die eine umfasst die organischen Verbindungen, in welchen eben nur ein Teil des Kohlenstoffs durch Silicium vertreten wird. Ihre Eigenschaften verdanken sie hauptsächlich den organischen Resten und sie sind im speziellen als organische Siliciumverbindungen zu bezeichnen.

Die andere Gruppe der Verbindungen ist dadurch charakterisiert, dass sie zwar keinen Kohlenstoff enthalten, aber in ihrer Struktur vollständig den organischen Verbindungen entsprechen. Taurke[1]) hat diese Verbindungen als „organoïde“ bezeichnet.

Wöhler war der erste, der auf die Vergleichkarkeit der Kohlenstoff- und Siliciumverbindungen hinwies und die Möglichkeit erkannte, dass[2]) „ähnlich, wie es beim Kohlenstoff der Fall ist, eine besondere Chemie des Siliciums in Aussicht stehen“ könnte. Friedel und Ladenburg vor allen haben durch mühevolle Untersuchungen ein umfangreiches Vergleichsmaterial herbeigeschafft, das der Forschung ein neues Feld zu eröffnen schien. Das erwähnte Unvermögen des Siliciums, direkt längere Ketten zu bilden — mehr als drei unmittelbar aneinander gebundene Siliciumatome sind noch nicht festgestellt worden — schränkte diese Aussicht indessen sehr ein, sodass die Entdeckungen auf diesem Gebiete verhältnismässig spärlich geblieben sind.

Organoïde Siliciumverbindungen.

Die organoïden Siliciumverbindungen, über die hier nur eine kurze Uebersicht gegeben werden soll, schliessen sich den anorganischen Verbindungen so eng an, dass nach prinzipiellen Gründen eine strenge Scheidung nicht ausführbar ist, wie ja auch zwischen anorganischen und organischen Kohlenstoffverbindungen eine feste Grenze nicht zu ziehen ist.

---

[1]) Taurke, Dissertation. Breslau 1905.

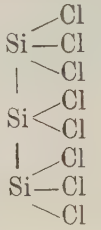
[2]) Wöhler, Ann. 127, 268.

Von den Verbindungen des Siliciums mit Wasserstoff, die den Kohlenwasserstoffen entsprechen, sind bisher drei bekannt: Siliciumwasserstoff oder Silican (analog Methan) SiH_4, Siliciumhexahydrür Si_2H_6 und das Siliciumacetylen Si_2H_2, analog dem Methan, Aethan und Acetylen. Das erstere ist längst bekannt, es entsteht beim Lösen von Siliciummetallen in Säuren, rein aus dem von Friedel und Ladenburg dargestellten Ester der dreibasischen, frei nicht existierenden Siliciumameisensäure $SiH(OH)_3$, durch Erhitzen mit Natrium. Es bildet ein leicht entzündliches, bei Verdünnung durch Druckerniedrigung oder bei der Mischung mit Wasserstoff selbst entzündliches Gas. Moissan und Smiles[1]) gelang es, aus Siliciummagnesium bezw. Siliciumlithium Si_2Li_6 und Salzsäure das Hexahydrür, Siliciumäthan zu gewinnen, während Bradley[2]) aus $CaSi_2$ und verdünnten Säuren das Siliciumacetylen erhielt.

Halogenverbindungen des Siliciums sind zahlreiche bekannt und hier zeigt sich auch die kohlenstoffähnliche Natur des Siliciums am deutlichsten. Von dem Siliciumwasserstoff SiH_4 leiten sich nämlich ausser den Tetrahalogenauch noch Trihalogenverbindungen ab, Verbindungen also, die den Halogenoformen des Kohlenstoffs entsprechen. Das Siliciumchloroform $SiHCl_3$, zuerst von Wöhler durch Ueberleiten von Chlorwasserstoff über erhitztes Silicium dargestellt, war in seiner Konstitution von ihm nicht richtig erkannt worden. Friedel und Ladenburg[3]) gebührt das Verdienst, die richtige Formel erkannt und damit den Beweis der Analogie zwischen Kohlenstoff und Silicium erbracht zu haben. Auch Bromoform, Jodoform und Fluoroform sind bekannt.

[1]) C. r. 134, 569, 1549.
[2]) Ch. N. 82, 149. C. oo. II, 890.
[3]) Ann. 143, 118.

Von Halogenverbindungen der höheren Reihen sind die der Aethanreihe von Friedel und Ladenburg[1]) und Troost und Hautefeuille[2]), ferner aus der Propanreihe Si_3Cl_8 durch Gattermann und Weinling[3]) als Nebenprodukte der $SiCl_4$-Darstellung gefunden worden. Die Verbindung Si_3Cl_8 ist bis jetzt die einzige mit drei direkt aneinander gebundenen Siliciumatomen. Ihre Struktur ist:



Eine ungesättigte Verbindung Si_2Cl_4, ein Perchlorsiliciumäthylen, ist von Troost und Hautefeuille[4]) dargestellt worden.

Von Säuren sollen die Orthokieselsäure und ihre Derivate, die durch Polymerisierung und durch Wasserabspaltung entstanden sind, hier nicht besprochen werden. Dagegen muss hier das Siliciumameisensäureanhydrid

$$SiOOH \cdot O \cdot SiOOH$$

Erwähnung finden, das von Wöhler entdeckt und von Friedel und Ladenburg[5]) erkannt wurde. Es entsteht bei der Zersetzung von $SiHCl_3$ durch Eiswasser aus dem zunächst vermutlich gebildeten $SiH(OH)_3$ durch Wasserabspaltung. Analog entstehen Siliciumoxalsäure

$$SiOOH \cdot SiOOH$$

aus Si_2Cl_6 und Wasser[6]) und die Siliciummesoxalsäure

$$SiOOH \cdot SiO \cdot SiOOH$$

aus Siliciumoctochlorid und Wasser[7]).

---

[1]) Ann. 203, 244, 254.
[2]) Ann. 163, 149.
[3]) Ber. 27, 1943.
[4]) Ann. 163, 146.
[5]) Ann. 127, 268. 243, 119.
[6]) Ann. 203, 249.
[7]) Gattermann und Weinling, l. c.

Alle diese Säuren sind feste unbeständige Körper, unlöslich und äusserlich der Kieselsäure ähnlich. Sie haben nicht die Fähigkeit Salze zu bilden. Aus dem Verhalten des bestuntersuchten von diesen Körpern, des Siliciumameisensäureanhydrids, hat man neuerdings den Schluss gezogen, dass in ihnen die Wasserstoffatome direkt, und nicht wie bei den Polykieselsäuren durch Vermittlung von Sauerstoff, an das Silicium gebunden sind, sodass man zu folgender Konstitutionsformel[1]) der Siliciumoxalsäure gelangt:

$$\begin{array}{ccccccc} O & = & Si & - & O & - & O & - & Si & = & O \\ & & | & & & & & & | & & \\ & & H & & & & & & H & & \end{array}$$

einer Formel, die natürlich nicht mehr als Analogon der

Oxalsäure $\begin{array}{l} COOH \\ | \\ COOH \end{array}$

aufzufassen ist; jedoch wird durch sie die leichte Zersetzlichkeit der Siliciumoxalsäure, ihre Beziehung zum Siliciumameisensäureanhydrid sowie die Unfähigkeit, Salze zu bilden, recht erklärlich gemacht. Natürlich muss dann in Uebereinstimmung mit dem vorhergehenden dem Anhydrid der Siliciumameisensäure die Konstitutionsformel

$$\begin{array}{ccccccc} H & - & Si & - & O & - & Si & - & H \\ & & \| & & & & \| & & \\ & & O & & & & O & & \end{array}$$

zugeschrieben werden.

Erwähnt mögen an dieser Stelle noch werden das Siliciumoxyd von Geuther $Si_3H_2O_5$[2]) und ferner Wöhlers Leukon und Silikon[3]) $Si_4H_4O_3$, Verbindungen, deren Konstitution noch sehr zweifelhaft ist und über die eine neuere Untersuchung sehr wünschenswert wäre.

Schwefel und Silicium binden sich in zwei Verhältnissen; es entstehen so SiS_2 und SiS analog den Sauerstoff-

---

[1]) Handb. der anorg. Ch. v. Abegg.
[2]) Journ. f. prakt. Chemie 95, 424.
[3]) Wöhler, Ann. 127, 257.

verbindungen des Kohlenstoffs. Die erste Verbindung gewann Berzelius durch Zusammenschmelzen der Elemente[1]), die zweite wird durch Ueberleiten von Schwefeldampf über erhitztes Silicium erhalten[2]).

Ferner existiert noch ein Oxysulfid des Siliciums $SiOS$[3]) und eine wasserstoffhaltige Verbindung, die von Wöhler[4]) als Sulfosilicon bezeichnet wurde ($Si_4H_4S_3$?) und deren Konstitution mit Sicherheit nicht anzugeben ist.

Von Interesse ist ein von Pierre[5]) aus $SiCl_4$ und H_2S erhaltener Körper, der von ihm als $SiSCl_2 + HCl$ betrachtet wurde, dessen Formel jedoch von Friedel und Ladenburg[6]) in $SiCl_3SH$ berichtigt wurde, sodass sich der Körper als ein gechlortes Analogon zum Merkaptan erweist.

Zum Schluss sei noch eine gleichzeitig Schwefel, Stickstoff und Wasserstoff enthaltende Siliciumverbindung erwähnt, der Siliciumsulfoharnstoff[7]) $SiS(NH_2)_2$, der indessen nur in seiner Zusammensetzung, weniger in seinem chemischen Verhalten der entsprechenden Kohlenstoffverbindung ähnelt. Durch Wasser wird er viel leichter als der Thioharnstoff unter Abscheidung von SiO und H_2S-Entwicklung zersetzt. Dass er mit Halogenwasserstoffsäuren, wie man beobachtet hat, Salze bildet, lässt auf seine basische Natur schliessen.

Organische Siliciumverbindungen.

Ebenso wie die organoïden könnte man auch die organischen Siliciumverbindungen nach Analogie der Kohlenstoffverbindungen einteilen. Da sie aber fast ausnahmslos Abkömmlinge des Silikans SiH_4 sind, empfiehlt sich eine solche Einteilung nicht, da viel Zusammengehöriges aus-

[1]) Poggendorffs Ann. 1, 169.
[2]) Colson, Jahresber. f. Fortschr. d. Ch. 1882, 257.
[3]) Colson, ibidem.
[4]) Ann. 127, 257.
[5]) Jahresber. f. Fortschr. d. Chem. 1847/48, 401.
[6]) ibid. 1867, 54.
[7]) Blix und Wirbelauer, Ber. 36, 4220.

einandergerissen werden müsste. In seinem Litteraturverzeichnis hat Taurke[1]) eine Uebersicht in der Weise hergestellt, dass er die Siliciumverbindungen nach Art der Bindung an den organischen Rest einteilte, zumal sich daran wesentliche Eigenschaften knüpfen. Nach Taurke unterscheiden wir daher organische Siliciumverbindungen mit Si-O-, Si-C- und Si-N-Bindung und schliesslich additionelle Verbindungen. In der ersten Gruppe ist der organische Rest ausschliesslich durch Sauerstoff an das Silicium gebunden, in der zweiten und dritten Gruppe ganz oder mindestens zum Teil durch Vermittlung von Kohlenstoff oder Stickstoff.

1. Organische Siliciumverbindungen mit Si-O-Bindung.

Die organischen Siliciumverbindungen mit Si-O-Bindung haben ausnahmslos die Eigenschaft, sich mit Wasser, meist schon in feuchter Luft sofort zu zersetzen unter Bildung von Kieselsäure, die sich in durchsichtigen Häutchen oder gallertartigen Klumpen abscheidet, welche zum Teil nach längerer Zeit spröde werden, dann zerbröckeln und sich leicht zerreiben lassen. Kalilauge wirkt unter allen Umständen stark zersetzend.

Die meisten dieser Verbindungen sind Ester der vierbasischen Kieselsäure mit Alkoholen und Phenolen. Von Ebelmen[2]) im Jahre 1844 entdeckt und eingehend untersucht, sind es die ersten bekannten organischen Siliciumverbindungen. Ihre Entstehung beruht auf der Einwirkung von Siliciumtetrachlorid auf die sorgfältig entwässerten Alkohole nach der Gleichung:

$$SiCl_4 + 4R(OH) = Si(OR)_4 + 4HCl.$$

Auf diese Weise stellte Cahours auch den Kieselsäuretetraisobutyl und -isopropylester[3]) dar, Ebelmen den ent-

[1]) Dissertation Breslau 1905.

[2]) Ann. 52, 324. 57, 331. Ann. chim. phys. (3) 16, 144.

[3]) Ber. 6, 1555. C. r. 77, 1406.

sprechenden Isoamylester. Als Nebenprodukte treten bei dieser Reaktion auch Hexalkyldisilikate von der Formel $Si_2O(OR)_6$ auf.

Die Tetraester sind aber nur das Endprodukt der Reaktion, da der Ersatz des Chlors im Siliciumchlorid stufenweise vorgenommen werden kann. Bei Anwendung entsprechender Mengen Tetrachlorid und Alkohol kann man ganz nach Belieben die Verbindungen $SiCl_3 \cdot OR$, $SiCl_2(OR)_2$, $SiCl(OR)_3$ erhalten, die übrigens auch aus den Tetraalkylsilikaten durch Erhitzen mit entsprechenden Mengen Silberchlorid entstehen. Während die Tetraester angenehm süsslich riechen, zeigen die chlorhaltigen Zwischenprodukte einen scharfen Geruch nach Chlorwasserstoff, der vermutlich von einer geringen Zersetzung herrührt.

Diese Chlorhydrine nun verwandte Friedel[1]) zur Darstellung von gemischten Estern, indem er sie nunmehr auf einen beliebigen anderen Alkohol einwirken liess. Die gemischten Ester verhalten sich genau wie die einfachen.

Eine Acetylverbindung, Trioxyäthylsiliciumacetat erhielt Friedel[2]) aus dem Tetraäthylester und Essigsäureanhydrid nach der Gleichung:

$$(CH_3COO)_2O + Si(OC_2H_5)_4 =$$
$$Si(OC_2H_5)_3OOC \cdot CH_3 + CH_3 \cdot COOC_2H_5$$

Durch Ersatz aller vier Oxäthylgruppen durch Acetyl kommt man zu dem intermediären Anhydrid der Kieselsäure und Essigsäure $Si(OOC \cdot CH_3)_4$, welches Friedel und Ladenburg[3]) aus $SiCl_4$ und Essigsäure oder deren Anhydrid darstellten. Es war dies die erste organische Siliciumverbindung, die in kristallisiertem Zustande erhalten wurde.

Bemerkt sei an dieser Stelle, dass ein intermediäres Anhydrid der Kieselsäure und Benzoësäure von der Formel $Si(OOCC_6H_5)_4$ bis jetzt noch nicht in analoger Weise dar-

---

[1]) Ann. chim. phys. (3) 16, 144.
[2]) ibid. (9) 49.
[3]) Ann. 145, 177.

zustellen gelang[1]). Bei der Einwirkung von Siliciumtetrachlorid auf Benzoësäure bezw. Benzoësäureanhydrid entstand nämlich stets Benzoylchlorid und Kieselsäure.

Statt Siliciumtetrachlorid kann man auch Siliciumchloroform auf die Alkohole einwirken lassen. Friedel und Ladenburg[2]) fanden so den Siliciumorthoameisensäureäthylester $SiH(OC_2H_5)_3$; höhere Ester sind auch von Taurke[3]) dargestellt. In ihrem Verhalten sind diese Ester besonders was Zersetzlichkeit betrifft, den Tetraalkylestern sehr ähnlich. Sie unterscheiden sich indessen besonders dadurch, dass sie beim Erhitzen mit Natrium reinen Siliciumwasserstoff liefern, eine Fähigkeit, die es Friedel und Ladenburg ermöglichte, die Eigenschaften des Siliciumwasserstoffs zu studieren, was früher nicht geschehen konnte, da das bis dahin unter diesem Namen bekannte Gas stets durch Wasserstoff verunreinigt war.

Versucht man die Ester der zweiwertigen Alkohole darzustellen, so verläuft die Reaktion ganz abweichend, wie Taurke[4]) gezeigt hat. Es bildet sich dabei zunächst kein Ester, sondern vielmehr das Chlorhydrin des Alkohols und Kieselsäure. Es liegt hier einer der ziemlich seltenen Fälle vor, in denen das Siliciumtetrachlorid auf organische Substanzen chlorierend wirkt. Ditheys Vermutung[5]), dass Siliciumchlorid nur auf stark basische Hydroxylgruppen in dieser Art reagieren könne, hat sich also hierbei nicht bestätigt[6]). Lässt man auf das so gebildete Chlorhydrin weiteres Tetrachlorid einwirken, so verhält sich das Chlorhydrin wie ein einwertiger Alkohol, d. h. es entstehen die einfachgechlorten Alkylester der Kieselsäure von der Formel $Si(ORCl)_4$.

Wie bei den aliphatischen gelang es auch bei den aromatischen einwertigen Hydroxylverbindungen, den Wasserstoff durch Silicium zu ersetzen. Hortkorn[7]) stellte das

[1]) Ann. 143, 123.
[2]) Taurke, Diss. Bresl. 1905, S. 75.
[3]) Taurke, Diss.
[4]) Taurke, Ber. 38, 1661.
[5]) Ber. 36, 923.
[6]) Taurke, Diss. S. 62.
[7]) Ber. 18, 1681.

Siliciumtetraphenolat und dessen höhere Homologe, sowie die Verbindungen des Menthols und der Naphtole dar. Dieselben sind bei gewöhnlicher Temperatur schwer flüssige oder jedenfalls sehr niedrig schmelzende Körper von sehr hohem Siedepunkte.

Gemischte Phenole, zum Teil noch chlorhaltig, sind von Kipping und Lloyd[1]) erhalten worden.

Damit wäre die Reihe der organischen Siliciumverbindungen in denen das Silicium durch Sauerstoff an den organischen Rest gebunden ist, erschöpft. Diejenigen Körper, welche ausser solchen Bindungen noch andere Arten der Bindung enthalten, sollen bei den folgenden Abschnitten erwähnt werden.

2. Organische Siliciumverbindungen mit Si-C-Bindung.

Grösseres Interesse als die oben besprochen Körper beanspruchen die Verbindungen, in denen das Silicium an Kohlenstoff direkt gebunden ist. Im Vergleich zu den Kieselsäureestern sind sie bedeutend beständiger; gegen Alkalien ist die Si-C-Bindung von verhältnismässig grosser Festigkeit, sddass eine weit grössere Anzahl von Derivaten bekannt ist.

Die Siliciumkohlenwasserstoffe, über die die folgende Tabelle eine Uebersicht gibt, gehören mit Ausnahme eines einzigen, des Siliciumhexaäthyls der Siliciummethan- (Silican-)Reihe an.

Name	Formel	Siedep.	Darsteller
Siliciumtetramethyl	$Si(CH_3)_4$	30°	Friedel und Crafts
Siliciumtetraäthyl	$Si(C_2H_5)_4$	152°	Friedel und Crafts
Siliciumtetrapropyl	$Si(C_3H_7)_4$	213–214°	Pape
Siliciumtetraisoamyl	$Si(C_5H_{11})_4$	275°	Taurke
Triäthylsilican	$SiH(C_2H_5)_3$	107°	Ladenburg
Tripropylsilican	$SiH(C_3H_7)_3$	170–171°	Pape
Triisobutylsilican	$SiH(C_4H_9)_3$	204—206°	Taurke
Triisoamylsilican	$SiH(C_5H_{11})_3$	245°	Taurke
Siliciumhexaäthyl	$Si_2(C_2H_5)_6$	250—53°	Friedel und Ladenburg

[1]) Proc. Chem. Soc. 17, 32. C. 01, I 671.

In diesen Verbindungen des Siliciums mit den organischen Radikalen kommen am deutlichsten die analogen Eigenschaften des Kohlenstoffs und des Siliciums zum Ausdruck. Das Siliciumtetraäthyl z. B. würde in seiner Konstitution einem Kohlenwasserstoff der neunten Reihe entsprechen. Jedoch erstreckt sich die Analogie nicht nur auf die gleiche Struktur jener beiden Verbindungen, sondern sogar bis zu einem gewissen Grade auf ihr Verhalten. In den Alkylsiliciumverbindungen haftet das Siliciumatom mit ähnlicher Festigkeit an den Kohlenstoffatomen, wie die Kohlenstoffatome einer Kohlenstoffkette aneinander. Um das Molekül zu sprengen, muss man die kräftigsten Oxydationsmittel anwenden.

Paraffine lassen sich bekanntlich chlorieren; so wird der Kohlenwasserstoff $C(C_2H_5)_4$ in das Nonylchlorid $C_9H_{19}Cl$ übergeführt. Auch das Tetraäthylsilican wird in entsprechender Weise von Chlor angegriffen und geht in das Siliconony lchlorid[1]) $Si(C_2H_5)_3C_2H_4Cl$ über. Letzteres verhält sich wie ein wahres Alkylchlorid; durch Kaliumacetat entsteht die entsprechende Acetylverbindung[2]) von der Formel

$$Si(C_2H_5)_3C_2H_4 \cdot OCOCH_3,$$

die nichts anderes darstellt als den Essigester eines Grenzalkohols aus der neunten Reihe der Kohlenwasserstoffe, nur dass bei ihm ein Kohlenstoffatom durch Silicium ersetzt ist. Der so gebildete Ester lässt sich durch alkoholisches Kali verseifen. Auf diesem Wege kam Friedel und Crafts[3]) zu dem Siliconony lhydrat $Si(C_2H_5)_3C_2H_4OH$, das der Formel nach ein Si-haltiger Alkohol ist.

Das Bromid des Siliciumtetrapropyls spaltet Bromwasserstoff ab und geht so in einen ungesättigten Siliciumkohlenwasserstoff[4]) über:

$$Si(C_3H_7)_3C_3H_6Br = Si(C_3H_7)_3C_3H_5 + HBr.$$

---

[1]) Ann. 138, 20.
[2]) ibid.
[3]) ibid.
[4]) Pape, Ber. 14, 2, 1873.

Bei den Trialkylverbindungen wird der am Silicium befindliche Wasserstoff durch Halogen angegriffen; so entsteht z. B. aus dem Bromid durch Ammoniak oder über die Acetylverbindung SiR_3OH, ein Silicol, ebenfalls ein Alkohol, aber ohne dessen Eigenschaften. Als Nebenprodukt bildet sich der Aether $SiR_3\text{-}O\text{-}SiR_3$ [1]).

Dargestellt wurden die Siliciumkohlenwasserstoffe zunächst durch die Einwirkung von Zinkalkylen auf die Siliciumhalogenverbindungen, z. B.

I. $$SiCl_4 + 2Zn(C_2H_5)_2 = Si(C_2H_5)_4 + 2ZnCl_2$$

II. $$2SiHCl_3 + 3Zn(C_3H_7)_2 = 2SiH(C_3H_7)_3 + 3ZnCl_2$$

III. $$\begin{matrix} SiJ_3 \\ | \\ SiJ_3 \end{matrix} + 3Zn(C_2H_5)_2 = \begin{matrix} Si(C_2H_5)_3 \\ | \\ Si(C_2H_5)_3 \end{matrix} + 3ZnJ_2$$

Die Reaktionen verlaufen jedoch nicht ganz im Sinne der aufgestellten Gleichungen; so entsteht z. B. nach der zweiten Gleichung nicht nur Tripopylsilican, sondern auch etwas Tetrapropylsilican.

Eine andere Darstellungsmethode ist die Einwirkung von Kieselsäureestern auf die Zinkalkyle, eine Reaktion, die durch den Zusatz von Natrium erleichtert wird. Sie wurde von Ladenburg [2]) genau untersucht, der auf diesem Wege durch eine stufenweise scheinbare Reduction von $Si(OC_2H_5)_4$ zu Körpern von der Formel $SiR_2(OR)_2$, $SiR_3(OR)$, SiR_4 und SiR_3H gelangte. Die Alkoxylgruppen des Esters werden gegen die Alkylreste der Zinkverbindung ausgetauscht, z. B.

$$Si \equiv (OC_2H_5)_4 \rightarrow Si \lessdot \begin{matrix} C_2H_5 \\ (OC_2H_5)_2 \end{matrix} \rightarrow$$

$$Si \lessdot \begin{matrix} (C_2H_5)_2 \\ (OC_2H_5)_2 \end{matrix} \rightarrow Si \lessdot \begin{matrix} (C_2H_5)_3 \\ OC_2H_5 \end{matrix} \rightarrow$$

$$Si \equiv (C_2H_5)_4 \rightarrow Si \lessdot \begin{matrix} (C_2H_5)_3 \\ H \end{matrix}$$

[1]) Ladenburg, Ann. 164, 327.

[2]) Ann. 164, 304.

Lässt man auf $SiR_2(OR)_2$ bezw. auf $SiR_3(OR)$ die Chloride organischer Säuren einwirken, so werden die Alkoxylgruppen ganz oder teilweise durch Cl ersetzt. Es entstehen $SiR_2(OR)Cl$, SiR_2Cl_2 und SiR_3Cl. Aus dem letzteren wurde das bereits früher erwähnte Silicol dargestellt.

Wie schon erwähnt, beruht die Reaktion von Zinkalkylen mit den Estern nur scheinbar auf einer Reduktion. Dass keine Sauerstoffentziehung stattfindet, sondern lediglich ein Austausch der Alkyl- gegen die Alkoxylgruppe eintritt, bewies Ladenburg dadurch, dass er statt der entsprechenden Alkyl- und Alkoxylgruppen verschiedenartige wählte, also z. B. Zinkmethyl und Aethylester, Zinkäthyl und Methylester u. s. w.[1]). Er erhielt so die Körper

$$C_2H_5 \cdot Si(OCH_3)_3 \text{ und } CH_3Si(OC_2H_5)_3,$$

Ester der hypothetischen Orthosilicopropionsäure $C_2H_5 \cdot Si(OH)_3$ und der Orthosilicoessigsäure. Beim Versuch, die Säuren aus den Estern durch Verseifen mit Jodwasserstoff darzustellen, bildeten sich unter Wasserabgabe die Silicopropionsäure $C_2H_5 \cdot SiOOH$ (Aethylsiliconsäure) und die Silicoessigsäure $CH_3 \cdot SiOOH$ (Methylsiliconsäure). Die Silicopropionsäure wurde von Friedel und Ladenburg schon früher aus Trioxäthylsiliciumchlorid $Si(OC_2H_5)_3Cl$ dargestellt, indem das Chloratom durch Einwirkung von Zinkäthyl und Natrium durch Aethyl ersetzt wurde. Der entstandene Ester $SiC_2H_5(OC_2H_5)_3$ wurde direkt verseift oder aber erst in das Siliciumäthyltrichlorid durch Säurechlorid übergeführt und dann durch Wasser zersetzt. Höhere Homologe dieser Säuren sind vom Verfasser aus den Trichloriden durch Wasser dargestellt worden: die Silicobuttersäure $C_3H_7 \cdot SiOOH$ (Propylsiliconsäure), die Silicocapronsäure $C_5H_{11} \cdot SiOOH$ (Amylsiliconsäure).

Neuerdings ist die Darstellung von Tetraalkylverbindungen verhältnismässig leicht durch Einwirkung von Alkylchloriden auf Siliciumchlorid bei Anwesenheit von Natrium gelungen:

$$SiCl_4 + 4RCl + 8Na = SiR_4 + 8NaCl$$

[1]) Ann. 173, 147.

Diese von Polis[1]) zuert angewandte Reaktion, hatte auch, wie Taurke[2]) zeigte, bei der Darstellung von Trialkylsilicanen Erfolg:

$$SiHCl_3 + 3RCl + 6Na = SiHR_3 + 6NaCl.$$

Diese Methode wurde von Polis ganz besonders zur Darstellung der aromatischen Siliciumkohlenwasserstoffe angewandt.

Hier mag eine Uebersicht über die wichtigsten aromatischen Siliciumkohlenwasserstoffe ihren Platz finden.

Name	Formel	Schmelp.	Darsteller
Siliciumtetraphenyl	$Si(C_6H_5)_4$	233°	Polis
Siliciumtetratolyl	$Si(C_6H_4 \cdot CH_3)_4$	m — 150,8° p - 228°	„
Siliciumtetrabenzyl	$Si(C_6H_5 \cdot CH_2)_4$	127,5°	„
Siliciumtetranitrophenyl	$Si(C_6H_4 \cdot NO_2)_4$	93 – 105°	„
Siliciumdiäthylphen.	$Si(C_6H_5)_2(C_2H_5)_2$	305 – 315°	Ladenburg
Siliciumtriäthylphen	$Si(C_6H_5)(C_2H_5)_3$	230°	„
Siliciummonochlorphenyltriäthyl	$Si(C_6H_4Cl)(C_2H_5)_3$	260—265°	„
Triphenylsilican	$Si(C_6H_5)_3H$	200 – 203°	„
Aethyltriphenylsilican	$Si(C_6H_5)_3 \cdot C_2H_5$	72—74°	„
Phenylmethyläthylpropysilican	$Si \cdot CH_3 \cdot C_2H_5 \cdot C_3H_7 \cdot C_6H_5$	228 – 230°	Kipping
Phenylbenzyäthylpropylsilican	$Si \cdot C_6H_5 \cdot (C_6H_5 \cdot CH_2) \cdot C_2H_5 \cdot C_3H_7$	249 – 251°	„

Die von Polis auf die oben angegebene Art dargestellten Tetraalkylverbindungen sind gut kristallisierte Körper von grosser Beständigkeit, die sich leicht nitrieren lassen.

Durch Einwirkung von Brom auf das Tetraphenylmethan kam er zu einem sehr sonderbaren Körper, dem er die Formel $SiOH(OOSi \cdot C_6H_5)_3$ zuschreibt und den er daher als Silicobenzoylkieselsäure bezeichnet.

[1]) Ber. 18, 1540. Ber. 19. 1017.

[2]) Ber. 38, 1663.

Die Darstellung von Amidoverbindungen gelang nicht, auch nicht durch Reduktion von Nitroverbindungen.

Phosphorpentachlorid führt das Tetraphenylmethan in $SiCl(C_6H_5)_3$ und $SiCl_2(C_6H_5)_2$ über, von denen das letztere bereits flüssig ist. Aus dem ersteren erhält man durch Verseifen Triphenylsilicol $Si\cdot(C_6H_5)_3OH$, das ganz dem Triphenylcarbinol entsprechend gebaut ist. Aus dem Silicol stellte Kipping und Lloyd[1]) einen Aether von der Formel $(C_6H_5)_3Si\text{-}O\text{-}Si(C_6H_5)_3$, den Oxyphenylsilicyläther und durch Acetylchlorid die entsprechende Acetylverbindung dar. Bei der Silicoldarstellung fanden sie als Nebenprodukt das Diphenylsilicon $SiO(C_6H_5)_2$.

Das schon vorher aus Siliciumtetrachlorid und Quecksilberphenyl dargestellte Chlorid[2]) $Si\cdot C_6H_5\cdot Cl_3$ ist ebenfalls als Ausgangsprodukt für andere Substanzen von Wichtigkeit. Wie in der aliphatischen Reihe lässt sich das Chlor durch Alkoxyl ersetzen, wenn man Alkohol auf das Chlorid einwirken lässt; es entsteht so der Orthosilicobenzoësäureäthylester $C_6H_5\cdot Si(OC_2H_5)_3$, der beim Verseifen die Silicobenzoësäure $C_6H_5\cdot SiOOH$ liefert, die auch aus dem Chlorid direkt durch Zersetzung mit Ammoniak erhalten werden kann; dieselbe geht bereits bei 100° in ihr Anhydrid $(C_6H_5SiO)_2O$ über.

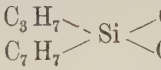
In jüngster Zeit ist die Grignardsche Reaktion von hervorragenden Bedeutung für die organische Siliciumchemie geworden. Viele der hier erwähnten Körper sind mit Hilfe von Organomagnesiumsalzen um vieles leichter als mit den verhältnismässig unhandlichen organischen Zinkverbindungen dargestellt worden. Zu erwähnen sind vor allen Dingen an dieser Stelle die Arbeiten von Kipping und seinen Schülern; auch dem Verfasser ist es gelungen, mit Hilfe der Grignardschen Reaktion zu neuen Verbindungen auf verhältnismässig leichtere Weise als früher zu gelangen.

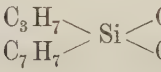
---

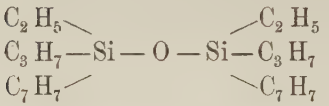
[1]) Proc. Chem. Soc. 15, 174.

[2]) Ladenburg, Ann. 173, 156.

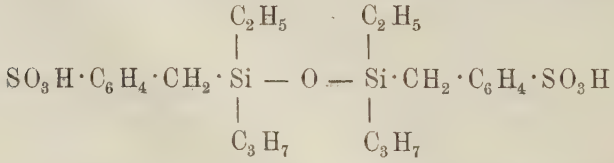
Interessant ist es vor allem, dass Kipping[1]) auf diese Weise zu optisch aktiven Siliciumverbindungen gekommen ist. Er behandelte Siliciumtetrachlorid nacheinander mit Magnesiumäthyl-, -phenyl-, -propylbromid und schliesslich mit Magnesiumbenzylchlorid und erhielt so das Aethylphenylpropylbenzylsilicium (I), das sonderbarer Weise bei der Behandlung mit Schwefelsäure Benzol abspaltet und einen Alkohol (II) oder das entprechende Oxyd (III) liefert:

I.


II.


III.


Das Silicol gibt ein Gemisch von Sulfosäuren, von denen eine als Ammoniaksalz isoliert werden kann. Diese dl-Sulfosäure (IV) lässt sich in die aktiven Komponenten spalten.

IV.


In verdünntem Methylalkohol ist das d-Methylhydrindaminsalz der d-Säure schwer löslich und lässt sich daher durch fraktionierte Kristallisation isolieren. In entsprechender Weise lässt sich andererseits mit Hilfe von l-Methylhydrindamin die l-Säure erhalten. Die Säuren zeigen ein geringes Drehungsvermögen, das d-Methylhydrindaminsalz der d-Säure hat den Drehungswinkel $[\alpha]_D = +15{,}6^0$, das l-Methylhydrindaminsalz der l-Säure $[\alpha]_D = -15{,}3^0$.

---

[1]) Journ. Chem. Soc. 91, 209. 93, 457

Kipping hat weiterhin das Benzylmethyläthylpropylsilicium $Si(C_6H_5 \cdot CH_2) \cdot CH_3 \cdot C_2H_5 \cdot C_3H_7$ mit konzentrierter Schwefelsäure bei 130° sulfoniert. Die Ammoniumsalze der entstandenen Säuregemische werden in die l-Menthylaminsalze übergeführt, aus denen sich durch fraktionierte Kristallisation das l-Menthylaminsals der Benzyläthylpropylsilicosulfosäure

$C_2H_5 \cdot C_3H_7 \cdot Si \cdot OH \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H, C_{10}H_{21}N$, $[\alpha]_D = -15^0$

und das l-Menthylaminsalz der dl-Benzylmethyläthylpropylsiliciumsulfosäure

$CH_3 \cdot C_2H_5 \cdot C_3H_7 \cdot Si \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H, C_{10}H_{21}N$, $[\alpha]_D = -15^0$

gewinnen lassen.

Wie oben erwähnt, hatten Kipping und Lloyd bei der Silicoldarstellung aus dem Triphenylsiliciumchlorid als Nebenprodukt das Diphenylsilicon $Si(C_6H_5)_2O$ vom Schmelzpunkt 109° erhalten. W. Diltey[1]) kam zu diesem Körper auf folgende Weise. Bei der Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid auf Siliciumtetrachlorid in ätherischer Lösung konnten je nach den angewandten Mengen der Magnesiumverbindung ein, zwei oder drei Chloratome durch Phenylgruppen ersetzt werden, während es nicht glückte auf diese Weise die Tetraverbindung zu erhalten. Durch Zersetzung der Diphenylverbindung durch Wasser resultierte das Diphenylsilicol $(C_6H_5)_2Si(OH)_2$ vom Schmelzpunkt 138 bis 139°, ein Körper der beim Schmelzen in Diphenylsilicium überging, dessen Schmelzpunkt in Uebereinstimmung mit Kipping (109°) zu 105—110° ermittelt wurde. In Eisessig, Essigsäureanhydrid und absolutem Alkohol lässt er sich in kristallinischer Form erhalten, deren Schmelzpunkt nunmehr viel höher, erst bei 188° liegt. Eine Erklärung findet diese auffällige Erscheinung darin, dass höchst wahrscheinlich eine Polymerisation stattgefunden hat, indem das Diphenylsilicon in den trimolekularen Zustand übergeht. Für die Konstitution des trimolekularen Diphenylsilicons käme nur folgende Formel in Betracht:

[1]) Ber. 38, 4182.

$$\begin{array}{ccccc} (C_6H_5)_2Si & - & O & - & Si(C_6H_5)_2 \\ | & & & & | \\ O & - & Si & - & O \\ & & (C_6H_5)_2 & & \end{array}$$

ein Sechsring also, der in abwechselnder Folge von drei Silicium- und drei Sauerstoffatomen gebildet wird.

3. Organische Siliciumverbindungen mit Si-N-Bindung.

Die Siliciumverbindungen, in denen der organische Rest durch Stickstoff an das Siliciumatom gebunden ist, sind von geringerem Interesse als die vorher beschriebenen und sollen deshalb hier nur kurz besprochen werden.

Von aliphatischen Körpern wäre zunächst das Siliciumtetraäthylamin $Si(NH \cdot C_2H_5)_4$ zu erwähnen, das von Lengfeld[1]) aus Aethylamin und Chlorsilicium in Benzollösung leicht erhalten wurde, und das sich mit Wasser leicht zersetzt. Die Einwirkungsprodukte anderer Dialkylamine auf Chlorsilicium, wie das Diäthylaminsiliciumtrichlorid $SiCl_3 \cdot N \cdot (C_2H_5)_2$ und das Dibutylaminsiliciumtrichlorid $SiCl_3 \cdot N(C_4H_9)_2$, die von Michaelis und Luxembourg[2]) dargestellt wurden, sind sehr unbeständige Körper, die sich schon beim Stehen an der Luft trüben und eine feste gallertartige Masse ausscheiden. Durch Wasser werden sie völlig zersetzt.

Von Verbindungen, in denen durch den Stickstoff ein aromatischer Rest an das Silicium gebunden ist, kennt man eine grössere Anzahl.

Dieses Gebiet ist hauptsächlich von Reynolds bearbeitet worden. Er stellte zunächst aus Siliciumtetrabromid oder -chlorid und Anilin das Siliciumtetraanilid[3]) (Siliciumtetraphenylamid) $Si(NH \cdot C_6H_5)_4$ dar. Dasselbe ist ein schön kristallisierter Körper vom Schmelzpunkt 137—138°. Er

[1]) C. 99, II, 173. Amer. Chem. J. 21, 531.

[2]) Ber. 29, 714.

[3]) Reynolds, Journ. Chem. Soc. 55, 475 ff. 77, 836.

kann unter normalem Druck ohne Zersetzung bis gegen 210° erhitzt werden. Dagegen verliert er beim Erhitzen im Vakuum Anilin und geht stufenweise über in das Siliciumtriphenylguanidin $Si = NC_6H_5(NHC_6H_5)_2$, das Siliciumdiphenylimid $Si(NC_6H_5)_2$ und schliesslich in die Verbindung

$$\begin{array}{l} C_6H_5N = Si \\ \qquad\qquad\quad | \\ C_6H_5N = Si \end{array} \Big\rangle NC_6H_5 \cdot$$

Alle drei Körper sind gut kristallisiert; aus dem letzteren werden durch trockenes Ammoniak zwei Phenylgruppen abgespalten und es bildet sich ein Körper von der wahrscheinlichen Zusammensetzung

$$\begin{array}{l} HN \\ HN \end{array} \Big\rangle Si = NC_6H_5 \cdot$$

Mit Methyl-, Aethyl- und Phenylthiocarbimid gibt das Siliciumtetranilid additionelle Verbindungen[1]) von der Form $Si(NH \cdot C_6H_5)_4 2RNCS$ bezw. $Si(NH \cdot C_6H_5)_4 RNCS$ je nachdem das Carbimid im Ueberschuss oder nicht angewandt wurde. Dieselben zersetzen sich jedoch schon wieder beim Erhitzen auf 100°. Sie beanspruchen kein grösseres Interesse.

Aus Siliciumtetranilid werden durch Brom in Benzollösung unter Anilinabspaltung stufenweise folgende Bromsubstitutionsprodukte[2]) gebildet: das substituierte Guanidin $Br \cdot C_6H_4C : Si(NH \cdot C_6H_5)_2$, ein substituiertes Diimid $Br \cdot C_6H_4 \cdot N : Si : N \cdot C_6H_4Br$ und schliesslich $Si : N : C_6H_5Br_2$ Dies zum Schluss entstehende Nitril ist ein sehr unbeständiger Körper, der sich mit Alkohol und Wasser leicht zersetzt.

Analog dem Tetranilid gewann Reynolds das Siliciumtetranaphtylamin und Siliciumtetratoluidin[3]), deren Eigenschaften im wesentlichen denen des Tetranilids entsprechen.

Bei seinen Versuchen, dem Pararosanilin entsprechende Siliciumverbindungen herzustellen, gelangte Combes[4]) zu Körpern der Zusammensetzung

---

[1]) Reynolds, Proc. Chem. Soc. 19, 6—7.

[2]) Proc. Chem. Soc. 21, 249.

[3]) Journ. Chem. Soc. 55, 475.

[4]) C. rend. 122, 531.

$SiHCl(NH \cdot C_6H_5)_2$ und $SiH(NH \cdot C_6H_5)_3$,
Siliciumdianilidmonochlorid und Siliciumtrianilid. Der erstere wird durch Wasser unter Rückbildung von Anilin zersetzt.

Schliesslich bliebe noch das Phenoxymethoxyäthoxysiliciumanilid $Si(OC_6H_5)(OCH_3)(OC_2H_5)(NH \cdot C_6H_5)$ zu erwähnen, das Kipping und Lloyd[1]) aus Phenoxymethoxyäthoxysiliciumchlorid und Anilin als dickes, durch Wasser zersetzliches Oel erhielten.

Wie aus den angeführten Tatsachen hervorgeht, lässt sich über die Beständigkeit der Siliciumverbindungen mit Si-N-Bindung ein einheitliches Urteil nicht abgeben. Doch scheint es, dass im allgemeinen die Körper, in denen kein Halogenrest mehr enthalten ist, bedeutend beständiger sind als die halogenhaltigen, welche letztere sich meist schon an feuchter Luft, immer mit Wasser und Alkohol zersetzen.

---

[1]) Journ. Chem. Soc. 79, 449 59.

Experimenteller Teil.

Die Magnesiumalkylhalogenide, die sich nach der sogenannten Grignardschen Reaktion aus Magnesium und Halogenalkylen unter dem Einfluss trockenen Aethers bilden, haben für die Synthesen der organischen Chemie eine grosse Bedeutung gewonnen. Während man früher für die gleichen Zwecke die Zink- und Quecksilberalkyle benutzte, deren Darstellung umständlich und nicht immer gefahrlos war, sind dieselben heut durch die erwähnten Organomagnesiumverbindungen fast völlig verdrängt.

Abgesehen von den eben genannten Mängeln der Zink- und Quecksilberalkyle war ihre Verwendbarkeit beschränkt und die mit ihrer Hilfe erhaltenen Ausbeuten waren meist gering.

Die Magnesiumverbindungen vom Typus $RMgHal$, die von diesen Fehlern frei sind, hat man daher auch mit bestem Erfolge zur Darstellung siliciumorganischer Verbindungen anwenden können. Sie reagieren mit Siliciumtetrachlorid nach der Formel

$$SiCl_4 + RMgHal = SiCl_3R + MgHalCl,$$

wobei aber je nach der Menge der angewandten Magnesiumverbindung eine verschieden grosse Anzahl von Chloratomen durch Alkyl ersetzt werden kann, wie bereits im theoretischen Teil klargelegt wurde.

In der folgenden Arbeit wurden die Einwirkungsprodukte der Magnesiumverbindungen des n-Propylbromids, des i-Amylbromids, des Benzylchlorids und des α-Naphtylbromids auf Siliciumtetrachlorid dargestellt, und zwar wurde ein

Mol. Siliciumtetrachlorid mit je einem Mol. des Magnesiumalkylhalogenids in Reaktion gebracht.

Die so erhaltenen Siliciumalkyltrichloride wurden mit Hilfe von Eiswasser in die entsprechenden Siliconsäuren übergeführt, wobei die Umsetzung wahrscheinlich in den durch die folgenden Gleichungen veranschaulichten zwei Phasen vor sich geht:

I. $RSiCl_3 + 3H_2O = RSi(OH)_3 + 3HCl$

II. $RSi(OH)_3 = RSiOOH + H_2O$.

Schliesslich wurden aus den Trichloriden durch Einwirkung auf absoluten Alkohol nach der Gleichung:

$$RSiCl_3 + 3C_2H_5OH = RSi(OC_2H_5)_3 + 3HCl$$

die Orthoester der Säuren erhalten.

Siliciumpropyltrichlorid.

$C_3H_7 \cdot SiCl_3$.

Zu 16,2 g Magnesiumspähnen, die sich in einem mit langem Rückflusskühler verbundenen Rundkolben befanden, wurden 82 g im ca. dreifachen Volumen trockenen Aethers[1]) gelöstes n-Propylbromid in kleinen Anteilen zugegeben, wobei jedesmal, besonders im Anfang, heftige Reaktion unter stürmischem Aufsieden des Aethers eintrat, sodass stark mit Eis gekühlt werden musste. Zur völligen Beendigung der Umsetzung wurde dann noch einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt.

Das so erhaltene Magnesiumpropylbromid wurde nunmehr portionsweise zu 113,5 g Siliciumtetrachlorid, das ebenfalls mit dem ungefähr dreifachen Volumen trockenen Aethers versetzt war, unter häufigem Umschütteln des Kolbens zugefügt, wobei sich unter schwacher Erwärmung ein Niederschlag von Magnesiumchlorobromid ausschied. Das Gemisch wurde jetzt noch ungefähr drei Stunden lang auf dem Wasserbade erwärmt, da ein Versuch, bei welchem

[1]) Der für die Versuche verwendete Aether wurde zunächst durch Ausschütteln mit Wasser vom Alkohol befreit, dann mit Chlorcalcium und später mit Natriumdraht getrocknet. Schliesslich wurde er noch über frischem Natriumdraht destilliert.

dies unterblieben war, eine äusserst geringe Ausbeute ergeben hatte. Die Bildung des Silicumpropyltrichlorids geht also in grösserer Menge erst bei Wasserbadtemperatur vor sich, während die seines nächstniederen Homologen, des Siliciumäthyltrichlorids so heftig erfolgt, dass man das Reaktionsgemisch stark mit Eis kühlen muss [1]).

Der Aether wurde nun abdestilliert, und der Rückstand der fraktionierten Destillation unterworfen. Es wurde so eine gelbliche, an der Luft stark rauchende Flüssigkeit [2]) gewonnen, aus der sich nach oftmaliger Fraktionierung ein bei 123—125° konstant siedender Anteil trennen liess, der das erwartetete Silicumpropyltrichlorids darstellte. Dasselbe ist eine wasserhelle, leicht bewegliche Flüssigkeit von stechendem Geruch; beim Stehen an der Luft raucht es stark.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0,1463 g Substanz gaben: 0,1079 g CO_2 0,0540 g H_2O
0,1208 g Substanz: 0,2923 g AgCl
0,3899 g Substanz: 0,1292 g SiO_2

Für $C_3H_7 \cdot SiCl_3$
ber. C 20,25, H 3,97, Si 15,97, Cl 59,82.
gef. C 20,11, H 4,13, Si 15,58, Cl 59,82.

An dieser Stelle mögen einige Bemerkungen über die Ausführung der Analysen Platz finden.

Die Elementaranalyse bereitete bei manchen der Körper grosse Schwierigkeiten, da bei der gewöhnlichen Verbrennung in einem mit Kupferoxyd gefüllten Glasrohr stets etwas zu wenig Kohlenstoff gefunden wurde. Diese Erscheinung mag wohl daher rühren, dass sich aus einem Teil des Kohlenstoffs mit dem Silicium der Verbindungen, Siliciumkarbide bildeten, die so gut wie unverbrennlich sind. Erst bei der

---

[1]) Vergl. Kipping, Journ. Chem. Soc. 91,209.

[2]) Hier sei darauf hingewiesen, dass beim Arbeiten mit den Chloriden jede Spur Feuchtigkeit zu vermeiden ist, da sich dieselben schon an feuchter Luft ziemlich rasch zersetzen.

Verbrennung mit Bleichromat im lebhaften Sauerstoffstrome wurden zufriedenstellende Resultate erhalten.

Die Chlorbestimmungen wurden nach der von Ladenburg[1]) angegebenen Methode ausgeführt. Die in ein dünnwandiges Glaskügelchen eingeschmolzene Substanz wurde in ein teilweise mit Ammoniakwasser gefülltes Stopfenglas gebracht und das Kügelchen darin durch heftiges Schütteln zerschlagen. Die sich bei der Zersetzung des Chlorids bildende Salzsäure wird so als Ammonchlorid gebunden und kann nach dem Abfiltrieren der Glassplitter als Chlorsilber bestimmt werden.

Die Siliciumbestimmungen endlich wurden in den meisten Fällen durch Abrauchen der Substanz mit rauchender Schwefelsäure ausgeführt, bei den Flüssigkeiten teilweise nach vorhergehender Zersetzung derselben durch Wasser.

Silicobuttersäure. (Propylsiliconsäure)[2]).

$C_3H_7 \cdot SiOOH$.

Die Silicobuttersäure wird aus dem Siliciumpropyltrichlorid dargestellt, indem man dasselbe in Eiswasser eintropfen lässt. Es bildet sich dabei eine zähe, weisse Masse. Dieselbe erstarrt jedoch nach ungefähr zwölfstündigem Stehen zu festen, spröden Klümpchen, die sich leicht zu einem weissen, amorphen Pulver zerdrücken lassen. Dasselbe ist in keinem Lösungsmittel löslich. Daher darf man zu seiner Darstellung nur reinstes Chlorid verwenden, da eine Reinigung des Körpers, etwa durch Umfällung nicht möglich ist. Es ist jedoch anzunehmen, dass auch bei der Darstellung aus reinstem Chlorid die Substanz stets durch eine geringe Menge Kieselsäure verunreinigt ist, da stets bei der Analyse etwas zu viel Silicium und zu wenig Kohlenstoff gefunden wurde.

---

[1]) Anm. 173, 152.

[2]) Die Bezeichnung „Siliconsäuren“ ist auf einen Vorschlag Ladenburgs (Ber. 173, 151) zurückzuführen.

Die Siliciobuttersäure ist unschmelzbar und auch in Alkalien nicht löslich.

0,1270 g Subst.: 0,1587 g CO_2, 0,0876 g H_2O
0,1256 g Subst.: 0,0736 g SiO_2.

Für $C_3H_7 \cdot SiOOH$
ber. C 34,45, H 7,714, Si 27,18.
gef. C 34,08, H 7,716, Si 27,55.

Orthosilicobuttersäureaethylester. (Orthopropylsiliconsäureaethylester).

$C_3H_7 \cdot Si(OC_2H_5)_3$.

Der Orthosilicobuttersäureaethylester wurde aus dem Siliciumpropyltrichlorid dargestellt, indem zu demselben langsam ein Ueberschuss absoluten Alkohols, dem durch Erhitzen mit Orthokieselsäureester jede Spur Feuchtigkeit entzogen war, zugegeben wurde. Beim jedesmaligen Zufügen trat eine heftige Reaktion unter Salzsäureentwicklung ein. Um die Umsetzung völlig zu beenden, wurde die Flüssigkeit noch kurze Zeit erwärmt. Darauf wurde der überschüssige Alkohol abdestilliert und der Rückstand der fraktionierten Destillation unterworfen. Hierbei gelang es schliesslich nach oftmaligem Fraktionieren einen Anteil zu erhalten der bei 177—179° konstant siedete.

Derselbe war, wie die Analyse ergab, der gewünschte Orthosilicobuttersäureaethylester. Er ist eine wasserhelle, leicht bewegliche Flüssigkeit von angenehm aromatischem Geruch. Sein spez. Gewicht ist 0,8945.

0,2120 g Subst.: 0,4042 g CO_2, 0,2042 g H_2O
0,2376 g Subst.: 0,0708 g SiO_2.

Für $C_3H_7 \cdot Si(OC_2H_5)_3$
ber. C 52,27, H 10,73, Si 13,75
gef. C 52,00, H 10,78 Si 14,01.

Siliciumisoamyltrichlorid.

$C_5H_{11} \cdot SiCl_3$.

Die Darstellung des Siliciumisoamyltrichlorids ist derjenigen des Siliciumpropyltrichlorids analog. Zunächst wurde

die Magnesiumamylverbindung dargestellt, indem zu 16,2 g Magnesium 100,7 g Isoamylbromid, die in Aether gelöst waren, allmählich zugegeben wurden. Die Reaktion ging anfangs heftig von statten, liess aber bald nach und wurde schliesslich durch Erwärmen auf dem Wasserbade zu Ende geführt.

Das im Aether gelöste Reaktionsprodukt wurde nun zu 111,5 g im dreifachen Volum trockenen Aethers gelöstem Siliciumtetrachlorid nach und nach zugefügt, wobei jedesmal eine stürmische Reaktion unter Abscheidung einer grossen Menge eines weissen Niederschlages von Magnesiumchlorobromid erfolgte. Nachdem im Verlauf von ungefähr einer Stunde die ganze Menge der Magnesiumverbindung zugetropft war, wurde zur Beendigung der Umsetzung noch kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Darauf wurde die Flüssigkeit vom Niederschlage durch Absaugen getrennt, wouei, um Zersetzung des Chlorids zu vermeiden, unter möglichstem Luftabschluss gearbeitet werden musste. Der Niederschlag wurde dann mit trockenem Aether ausgewaschen. Nach dem Verdampfen des Aethers wurde die zurückbleibende dunkelbraune Flüssigkeit der fraktionierten Destillation im Vakuum unterworfen.

Nach oftmaliger Fraktionierung erhielt man einen bei 46° (9 mm) siedenden Anteil, dessen Analyse ergab, dass er das erwartete Siliciumamyltrichlorid darstellte. Es ist ebenso wie das Siliciumpropyltrichlorid eine wasserhelle, stechend riechende und an der Luft stark rauchende Flüssigkeit. Sein spez. Gewicht ist 1,066.

Die Analyse ergab folgende Werte:

0,2429 g Subst.: 0,2583 g CO_2, 0,1243 g H_2O
0,2390 g Subst.: 0,0670 g SiO_3.
0,3246 g Subst.: 0,6764 g AgCl.

Für $C_5H_{11} \cdot SiCl_3$

ber. C 29,15, H 5,39, Si 13,80, Cl 51,68
gef. C 29,01, H 5,72, Si 13,53, Cl 51,62.

Silicocapronsäure (Amylsiliconsäure). $C_5H_{11}\cdot SiOOH$.

Die Silicocapronsäure wird durch Eingiessen des Siliciumamyltrichlorids in Eiswasser erhalten. Es scheidet sich hierbei eine zähe, weisse Masse aus, die auch bei längerem Stehen nicht fest wird. Sie kann durch Aether, in dem sie leicht löslich ist, aufgenommen werden und wird nach dem Verdunsten desselben als glasklare, plastische, harzähnliche Masse erhalten, die auch nach längerem Verbleib im Vakuum sich nicht verändert. Aus der alkoholischen Lösung blieb beim Verdunsten des Alkohols eine syrupähnliche Masse zurück, die erst nach längerer Zeit die Consistenz der aus Aether erhaltenen Säure annahm.

Die Silicocapronsäure ist leicht löslich in Aether, Benzol und Chloroform, schwer löslich in Alkohol. Leicht löst sie sich auch in alkoholischem Kali. Ein Schmelzpunkt liess sich nicht feststellen, da die Säure ganz allmählich erweicht und schliesslich flüssig wird, ohne dass eine scharfe Grenze zwischen festem und flüssigem Zustand wahrnehmbar ist.

0,2106 g Subst.: 0,3474 g CO_2, 0,1771 g H_2O
0,2125 g Subst.: 0,0979 g SiO_2.

Für $C_5H_{11}\cdot SiOOH$
ber. C 45,28, H 9,125, Si 21,43
gef. C 44,99, H 9,407, Si 21,66.

Orthosilicocapronsäureaethylester (Orthoamylsiliconsäureaethylester). $C_5H_{11}\cdot Si(OC_2H_5)_3$.

Bei der Darstellung des Orthosilicocapronsäureaethylesters verfährt man ebenso wie bei der Gewinnung des Orthosilicobuttersäureesters, d. h. man lässt die theoretisch erforderliche Menge von reinem, wasserfreien Alkohol zum Siliciumamyltrichlorid zutropfen. Es entsteht dabei eine schwache Reaktion unter geringer Erwärmung, die durch Kochen auf dem Wasserbade beendet wird. Nach dem Ab-

destillieren des überschüssigen Alkohols und öfterem Fraktionieren erhält man einen bei 195°—200° siedenden Anteil, dessen Analyse auf den Orthosilicocapronsäureaethylester stimmte.

0,1719 g Subst.: 0,3552 g CO_2, 0,1764 g H_2O

0,1439 g Subst.: 0,0368 g SiO_2.

Für $C_5H_{11} \cdot Si(OC_2H_5)_3$

ber. C 56,27, H 11,17, Si 12,11

gef. C 56,35, H 11,48, Si 12,02.

Der Ester ist eine wasserhelle, leicht bewegliche Flüssigkeit von angenehmem Geruch. Sein spez. Gewicht wurde zu 0,9318 gefunden.

Siliciumbenzyltrichlorid.

$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot SiCl_3$.

Die Darstellung der Benzylmagnesiumverbindung ging nicht so glatt von statten als die Reaktion zwischen Magnesium und Propyl- bezw. Amylbromid. Es wurden zu 16,2 g Magnesium 84,2 g in trockenem Aether gelöstes Benzylchlorid zugefügt.

Eine Reaktion trat jedoch erst nach Zugabe eines Jodkriställchens ein. Dieselbe verlief dann ziemlich stürmisch, so dass noch gekühlt werden musste. Nach Beendigung der Umsetzung wurde die aetherische Lösung zu 113,5 g gleichfalls in trockenem Aether gelöstem Siliciumtetrachlorid langsam zugefügt. Die beiden Körper reagieren unter lebhafter Wärmeentwicklung. Schliesslich wurde das Produkt noch einige Zeit auf dem Wasserbade gekocht und dann die Flüssigkeit von dem Niederschlage von Magnesiumchlorid durch Absaugen unter Luftabschluss getrennt. Dieselbe wurde nunmehr nach dem Verdunsten des Aethers der fraktionierten Destillation unterworfen, die im Vakuum vorgenommen wurde. So wurde eine Fraktion, die zwischen 94 und 96° siedete, erhalten und die, wie die Analyse ergab, das Siliciumbenzyltrichlorid darstellte.

Dasselbe ist eine farblose Flüssigkeit, die an der Luft stark raucht und stechend riecht. Sein spez. Gewicht ist 1,2834.

0,2856 g Subst.: 0,3863 g CO_2, 0,0821 g H_2O
0,1482 g Subst.: 0,0392 g SiO_2
0,3042 g Subst.: 0,5756 AgCl.

Für $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot SiCl_3$
ber. C 37,20, H 3,124, Si 12,58, Cl 47,10
gef. C 36,89, H 3,216, Si 12,44, Cl 46,72.

Silicophenylessigsäure. (Benzylsiliconsäure).
$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot SiOOH$.

Die Silicophenylessigsäure entsteht analog den vorerwähnten Säuren aus dem Siliciumbenzyltrichlorid beim Zusammenbringen mit Wasser. Hierbei scheidet sich eine zähe, weisse Masse aus, die nach kurzer Zeit zu weissen, amorphen Klumpen erstarrt, die sehr spröde sind und sich mit dem Glasstab leicht zerdrücken lassen.

Sie ist in Alkohol schwer, dagegen leicht in Benzol, Chloroform und Aether löslich. Aus letzterem Lösungsmittel wird sie als glasklare Substanz erhalten, die sich im Vakuum zu einer blättrigen Maske aufbläht und sich dann leicht zu einem feinen Pulver zerdrücken lässt.

Ihr Schmelzpunkt liegt zwischen 65 und 66°. In wässrigem Kali löst sich die Säure schwer. Sie wird aus dieser Lösung durch Zusatz von Salzsäure wieder ausgefällt, jedoch erst nach ungefähr zwölfstündigem Stehen. In alkoholischem Kali ist sie sehr leicht löslich.

0,1474 g Subst.; 0,2962 g CO_2, 0,0702 g H_2O
0,1878 g Subst.: 0,0732 g SiO_2.

Für $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot SiOOH$
ber. C 55,08, H 5,286, Si 18,62.
gef. C 54,71, H 5,328, Si 18,83.

Orthosilicophenylessigsäureaethylester (Orthobenzylsiliconsäureaethylester).
$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot Si(OC_2H_5)_3$.

Auch aus dem Siliciumbenzyltrichlorid wurde mit Hilfe von wasserfreiem Alkohol der Orthoester der zugehörigen Säure dargestellt. Beim Zutropfenlassen des Alkohols zum

Chlorid trat heftige Reaktion ein. Dieselbe wurde durch Erwärmen zu Ende geführt. Das so erhaltene Produkt siedete innerhalb 230—260°. Aus demselben wurde durch häufiges Fraktionieren ein bei 245—250° konstant siedender Teil getrennt. Die Analyse ergab, dass dies der gewünschte Orthosilicophenylessigsäureaethylester war.

0,1791 g Subst.: 0,4009 g CO_2, 0,1436 g H_2O
0,2234 g Subst.: 0,0520 g SiO_2.

Für $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot Si(OC_2H_5)_3$
ber. C 61,20, H 8,71, Si 11,16.
gef. C 61,05, H 8,97, Si 10,94.

Silicium-α-naphtyltrichlorid.
$C_{10}H_7 \cdot SiCl_3$.

Zur Gewinnung der Naphtylmagnesiumverbindung werden zu 16,2 g Magnesiumspähnen 138 g α-Bromnaphthalin (in ungefähr drei Volumen trockenen Aethers gelöst) zugefügt. Auch hier trat, wie beim Benzylchlorid die Reaktion erst nach Zugabe eines Kriställchens Jod ein. Jetzt wurde noch bis zur völligen Lösung des Magnesiums, die nach ca. sechs Stunden eintrat, auf dem Wasserbade gekocht. Beim Zusammenbringen des so erhaltenen Magnesiumnaphthylbromids mit der berechneten Menge (113,5 g) Siliciumtetrachlorid trat zunächst keine Reaktion ein. Es bildeten sich vielmehr im Kolben zwei deutlich getrennte Schichten, deren untere dunkelrotbraun gefärbt war. Erst nach mehrstündigem Erhitzen auf dem Wasserbade verschwanden allmählich die Schichten und es begann sich eine weissliche Kristallmasse, die aus Magnesiumchlorobromid bestand, auszuscheiden. Nach ungefähr zwölf Stunden wurde mit dem Erwärmen aufgehört und das im Aether gelöste Reaktionsprodukt durch Absaugen von dem Niederschlage getrennt. Nun wurde der Aether abgedampft und die zurückbleibende dunkelgrüne, syrupdicke Flüssigkeit der Fraktionierung im Vakuum unterworfen. Dieselbe bereitete einige Schwierigkeiten, da stets als erster Anteil Naphtalin erhalten wurde, welcher oft das Fraktionierrohr verstopfte. Schliesslich

wurde ein bei 165—170° (22 mm) siedender Körper gewonnen, der das Silicium-α-naphthyltrichlorid darstellte. Trotzdem sehr häufig destilliert wurde, gelang es nicht, denselben völlig farblos zu erhalten, sondern stets zeigte er eine hellrosarote Farbe. Das Chlorid ist eine dicke, schwer bewegliche Flüssigkeit, die an der Luft raucht und stechenden Geruch besitzt. Ihr spez. Gewicht ist 1,376.

0,1075 g Subst.: 0,3492 g CO_2, 0,0534 g H_2O
0,4656 g Subst.: 0,1044 g SiO_2
0,2444 g Subst.: 0,4002 g AgCl

Für $C_{10}H_7 \cdot SiCl_3$
ber. C 45,84, H 2,69, Si 10,85, Cl 40,62
gef. C 45,90, H 2,88, Si 10,54, Cl 40,49.

Siliconaphtoësäure (Naphthylsiliconsäure).
$C_{10}H_7 \cdot SiOOH$.

Ebenso wie die früher beschriebenen Säuren wurde auch die Siliconaphtoësäure durch Zersetzung des ihr entsprechenden Siliciumnaphtyltrichlorids mit Wasser dargestellt. Auch hier schied sich zunächst eine weisse zähe Masse aus, die jedoch nach einigen Minuten völlig zu spröden, leicht zerdrückbaren Klumpen erstarrte. In Aether, Benzol und Chloroform ist sie sehr leicht löslich, während sie sich in Alkohol nicht sehr leicht löst.

Aus Aether wird sie als glasklare feste Masse erhalten, die sich ebenso wie die vorher beschriebene Silicophenylessigsäure im Vakuum zu einer blättrigen Masse aufbläht. Auch hat sie mit der eben erwähnten Benzylsiliconsäure, wie mit der Silicobenzoësäure[1]) das gemeinsam, dass ihre alkoholische Lösung nach dem Verdunsten des Alkohols die Säure in syrupartiger Form zurücklässt, die erst nach längerer Zeit wieder fest wird.

In wässrigem Kali ist die Säure schwer, in alkoholischem Kali degegen sehr leicht löslich. Aus diesen

[1]) Ladenburg, Ann. 173, 156.

Lösungen wird sie durch Salzsäure nach einiger Zeit ausgefällt.

Sie schmilzt bei 123—130° zu einer blasigen Masse. Ihre Analyse ergab die folgenden Werte:

0,1530 g Subst.: 6,3569 g CO_2, 0,0622 g H_2O
0,2995 g Subst.: 0,0930 g SiO_2.

Für $C_{10}H_7 \cdot SiOOH$
ber. C 63,66, H 4,276, Si 15,07
gef. C 63,62, H 4,548, Si 14,86.

Orthosiliconaphtoësäureaethylester. (Orthonaphtylsiliconsäureaethylester).

$C_{10}H_7 \cdot Si(OC_2H_5)_3$.

Auch aus dem Siliciumnaphtyltrichlorid wurde der Ester der zugehörigen Säure durch absoluten, trockenen Alkohol dargestellt. Die Reaktion zwischen den beiden Körpern, die sofort lebhaft einsetzte wurde durch Erwärmung zu Ende geführt. Die nach dem Abdestillieren des überschüssigen Alkohols zurückbleibende dicke, rötliche Flüssigkeit wurde fraktioniert. Auch bei dieser Destillation, trat, wie bei der des Chlorids stets eine geringe Zersetzung des Körpers ein, sodass als erster Anteil immer etwas Naphtalin erhalten wurde. Jedoch gelang es schliesslich nach häufigem Fraktionieren eine bei 220—230° (18 mm) siedende Flüssigkeit zu erhalten, die als der Orthosiliconaphtoësäureaethylester erkannt wurde.

0,1949 g Subst.: 0,4683 g CO_2, 0,1303 g H_2O
0,1126 g Subst.: 0,0222 g SiO_2

$C_{10}H_7 \cdot Si(OC_2H_5)_3$
ber. C 66,07, H 7,62, Si 9,77
gef. C 65,53, H 7,48, Si 9,49.

Der Ester ist eine farblose, schwer bewegliche Flüssigkeit von angenehm aromatischem Geruch.

Lebenslauf.

Ich, Friedrich Wilhelm Melzer, evangelischer Konfession, wurde am 27. Mai 1885 zu Breslau als Sohn des verstorbenen Rektors Wilhelm Melzer und seiner Ehefrau Anna, geb. Breitschwerdt geboren.

Nach vorbereitendem Unterricht in einer städtischen Volksschule und nach Besuch der höheren Knabenschule von Dr. Karl Mittelhaus trat ich Ostern 1896 in das städtische Johannes-Gymnasium ein, das ich Ostern 1904 mit dem Zeugnis der Reife verliess.

Seit diesem Termin studierte ich an der Universität Breslau Naturwissenschaften, besonders Chemie. Am 1. März 1907 bestand ich das Verbandsexamen, am 10. Februar 1909 das Examen rigorosum. Seit dem 1. Oktober 1908 bin ich Assistent am Institut für landwirtschaftliche Pflanzenproduktionslehre.

Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen und Uebungen folgender Herren Professoren und Dozenten:

Abegg, Ahrens, Baumgartner, Herz, Hintze, Ladenburg, Löffler, O. E. Meyer, Pax, Riesenfeld, Sackur.

Ihnen allen sage ich hiermit meinen verbindlichsten Dank.

Thesen.

1.) Die Existenz flüssiger Racemkörper kann als sichergestellt, die gelöster Racemkörper zum mindesten als sehr wahrscheinlich angesehen werden.

2.) Durch den Nachweis isomerer Metallperoxyde können die Konstitutionsformeln auch für die anorganische Chemie eine erneute Bedeutung gewinnen.

3.) Die zahlreichen von Tammann und anderen nachgewiesenen Verbindungen zwischen Metallen bringen ganz neue Gesichtspunkte für eine zukünftige Valenzlehre der Elemente.